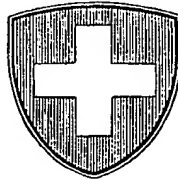


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

## PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. April 1938



Gesuch eingereicht: 23. März 1935, 20 Uhr. — Patent eingetragen: 31. Januar 1938.  
(Priorität: Ver. St. v. A., 14. April 1934.)

## HAUPTPATENT

EAGLE PENCIL COMPANY, New York (Ver. St. v. A.).

## Bindemittel und Verfahren zur Herstellung desselben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bindemittel und ein Verfahren zur Herstellung desselben. Das Bindemittel, welches für eine Reihe von Verwendungszwecken geeignet ist, eignet sich insbesondere für die Herstellung von ungebrannten Schreibstiftstäben aller Art, seien es Bunt- oder Farbstiftstäbe, Kopierstiftstäbe, ungebrannte Graphitstäbe, Minen usw., und ist unter anderem selbst weder zu hornig noch zu zäh und nutzt sich bei der Benutzung des Schreibstiftstabes leicht und gleichförmig mit dem Schreibende des letzteren ab.

Ein wesentliches Merkmal des neuartigen Bindemittels besteht darin, daß es auch faserige Teilchen enthält, die einen mechanischen Einfluß zur Verstärkung des Körpers ausüben, in dem das Bindemittel verwandt wird.

Versuche mit dem neuartigen Bindemittel haben ergeben, daß es die Eigenschaft hat, im Verlauf der Zeit weder pulverförmig noch hart zu werden, noch in anderer Weise

in einem solchen Maße zu verderben, daß seine Brauchbarkeit leidet, und daß es weder stark sich verflüchtigende noch leicht entzündbare Lösungsmittel verlangt und so die Kostspieligkeit und Gefahr bei Benutzung derartiger Lösungsmittel vermeidet.

Erfindungsgemäß besteht das Bindemittel einerseits aus wasserlöslichen bzw. mit Wasser quellbaren Zelluloseäthern und andererseits aus wasserunlöslichen und im Wasser nicht quellbaren Zelluloseäthern, wobei die wasserunlöslichen Zelluloseäther faserige, die Festigkeit erhöhende Einschlüsse in dem Bindemittel bilden. Ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bindemittels besteht darin, daß Zellulose mit einem Gemisch von Mitteln zur Verätherung wie z. B. Alkylhalogenide, Alkylsulfate usw. mit mehreren, voneinander verschiedenen Kohlenwasserstoffresten behandelt wird.

Das in der angegebenen Weise hergestellte Bindemittel besteht vorzugsweise in großem Maße aus ätherisierter Zellulose, deren

Wasserlöslichkeit beispielsweise etwas geringer als die vollständig methylierter Zellulose und etwas größer als die vollständig äthylierter Zellulose ist.

Das Bindemittel besitzt vorteilhaft eine verhältnismäßig große Viskosität.

Gänzlich von Methylradikalen freie Zellulosealkyläther, beispielsweise völlig äthylierte Zellulose, sind im allgemeinen im wesentlichen wasserunlöslich, und die Benutzung wasserfreier Lösungsmittel, z. B. Alkohol, Glycerin, Azeton oder dergleichen zur Vorbereitung der Paste für die Herstellung von Buntstiftstäben oder Farbstiften ergibt im allgemeinen ein klumpiges, brüchiges, hygroskopisches oder in anderer Weise für praktische Zwecke bedenkliches Produkt. Die Wasserlöslichkeit steigt im allgemeinen mit einem Anwachsen von Methylradikalen in der ätherisierten Zellulose: völlig methylierte Zellulose oder Trimethylzellulose besitzt eine maximale Wasserlöslichkeit und stellt in Lösung eine im wesentlichen homogene gummiartige Substanz dar, aus der ein Film mit begrenzter Elastizität, Federung und Zugfestigkeit gebildet werden kann, und die zwar Tragantgummi als Bindemittel für Buntstift- und Farbstift-Stabmassen überlegen, aber dem nachstehend zu beschreibenden, aus einer Mischung bestehenden Bindemittel unterlegen ist.

Das gewünschte nicht homogene, aus einer Mischung von Zelluloseäthern bestehende Bindemittel kann einerseits als eine physikalische Mischung verschiedener, die verlangten verschiedenen Eigenschaften besitzenden Zelluloseäther zubereitet sein oder andererseits aus einer überwachten Ätherifizierung ein und derselben Zellulosemasse mit verschiedenen Kohlenwasserstoffradikalen gewonnen werden, welche Zellulosemasse zuvor einer Mercerisierung unterworfen wurde.

Ein erfindungsgemäßes Bindemittel kann zum Beispiel zum großen Teil aus in Wasser löslichem und das gummiartige Mittel ergebenden Zellosedimethyläthyläther (das ist Zellulose, bei der zwei der ersetzbaren Hydroxyle durch eine Methylgruppe und das

andere Hydroxyl durch eine Äthylgruppe ersetzt worden ist), bestehen, der je nach den besonderen, im Fertigprodukt gewünschten Ergebnissen mit andern Zelluloseäthern vermengt ist, die ärmer an oder ganz frei von Methylradikalen und wasserunlöslich sind und den faserigen Bestandteil des Bindemittels bilden.

Wenn man, wie es gewöhnlich vorzuziehen ist, den gemischten Zelluloseäther durch einen Arbeitsgang in einer einzigen Reihe ätherisierender Stufen erzeugen will, z. B. bei der Herstellung einer ätherisierten, sowohl Methyl, als auch Äthyl als Ersatzgruppen enthaltenden Zellulose, das heißt einer Methyl-Äthyl-Zellulose, wird gereinigte Zellulose mit Ätznatron behandelt, wodurch die Zellulose mercerisiert wird; eine solche mercerisierte Zellulose oder Alkalizellulose ist bekanntlich einer Ätherifizierung zugänglicher als eine normale, originale oder unveränderte Zellulose. Als dann wird die mercerisierte Zellulose durch Behandlung mit Estern, z. B. die gewünschten Alkylradikale besitzenden Chloriden oder Sulfaten, ätherisiert. Zweckmäßig wird eine Mischung ähnlicher Methylester und Äthylester, z. B. eine Mischung von Dimethylsulfat mit Diäthylsulfat, benutzt, um die gemischte Methyl-Äthyl-Zellulose zu erzeugen.

Nachstehend wird nunmehr eine ins einzelne gehende Beschreibung einer beispielsweise Herstellung des Bindemittels gegeben.

Eine gereinigte Zellulose, entweder gereinigter Holzschliff oder gereinigter Baumwollbrei, die zweckmäßig einen möglichst großen Gehalt an Alphazellulose besitzt (wie z. B. die Zellulose, welche sich am geeignetsten für die Xanthatierung bei der Herstellung von Viskosekunstseide erwiesen hat), wird ungefähr 2 Stunden bei 17 bis 22° C mit 18 bis 20 % oder mehr Ätznatron (NaOH) enthaltenden Lösung behandelt und so zunächst eine Alkalizellulose (Natronzellulose) hergestellt. Die Alkalizellulose wird nun zerschnitzelt oder in anderer Weise zu kleinen Teilchen zerteilt und dann mehrere Stunden innig mit fein pulverisiertem, festem Ätz-

natron gemischt, das möglichst frei von Natriumkarbonat und andern Verunreinigungen ist und in einer Menge von 20 bis 50% des Gewichtes der Originalzellulose verwandt wird. Die für das Mischen benötigten Temperaturen, Konzentrationen und Zeitdauer hängen in erster Linie von der Löslichkeit. Viskosität und andern physikalischen Eigenschaften ab, welche das Fertigprodukt aufweisen soll. Diese fein zerteilte Masse wird, wenn sie mit einem Haloidester, beispielsweise Methylchlorid oder Äthylchlorid, alkyliert werden soll, in einen Druckbehälter, oder, wenn sie mit einer Mischung von Dimethylsulfat und Diäthylsulfat alkyliert werden soll, in einen offenen Behälter gebracht, wobei in beiden Fällen die Behälter zweckmäßig mit einer Umrührvorrichtung versehen und 1 bis 4 Stunden auf 100 bis 140° C erhitzt werden. Die Temperatur der reagierenden Masse nach dem Zusatz eines Anteils Methylester und Äthylester hängt von dem Grad der Ätherifizierung und dem in der fertig ätherisierten Zellulose gewünschten Verhältnis von Methyl zu Äthyl ab. Ein gutes Ergebnis wird erhalten, wenn man zwei Gewichtsteile Methylester auf einen Teil Äthylester nimmt.

Am Ende der Ätherifizierungsstufe wird alsdann die Masse niedergeschlagen; dies erfolgt je nach dem Grad der Wasserlöslichkeit der ätherisierten Zellulose durch den Zusatz von Wasser oder Salzlauge, oder, wenn Methyl- und Äthylchloride als ätherifizierende Agenzien benutzt werden, kann das überschüssige Alkylchlorid durch Destillation entfernt werden. Die rohe Masse wird gegebenenfalls zur Entfernung weiterer reagierender Stoffe in Salzlauge oder kaltem Wasser gewaschen und alsdann bei verhältnismäßig geringer Temperatur getrocknet.

Das Produkt stellt nach dem Waschen und Trocknen im allgemeinen eine flockige Substanz dar, die bei Behandlung mit Wasser eine flüssige, gummiartige Beschaffenheit annimmt, aber nicht völlig homogen ist, da in ihr die gewünschten kleinen faserigen Teilchen verteilt sind, die von Wasser ver-

hältnismäßig wenig gar nicht angegriffen werden. Die gummiartige Masse der mit Wasser behandelten flockigen Ätherzellulose besteht wahrscheinlich zum großen Teil aus Dimethyläthylzellulose, der geringe Anteile von Trimethylzellulose und andern, einen zellulosischen ätherisierten Charakter aufweisenden Körpern beigemischt sind. Die faserigen, wasserunlöslichen Teilchen sind wahrscheinlich Zelluloseäther, die nicht weniger als zwei Äthylradikale und wahrscheinlich in einem gewissen Ausmaß Äthylradikale als Ersatz für alle ersetzbaren Hydroxyle besitzen. Das Bindemittelprodukt enthält wahrscheinlich verschiedene aus den benutzten Zutaten erhältliche Zelluloseäther, wobei der größte Teil der Zellulose vollständig, ein Teil derselben dagegen unvollständig ätherisiert ist. Zweckmäßig besitzt das Bindemittel nach der Behandlung mit Wasser 15 bis 25 Gewichtsprozent des in ihm enthaltenen unlöslichen oder unvollständig löslichen faserigen Bestandteils.

Der vorstehend in einem besonderen Beispiel beschriebene gemischte Zelluloseäther kann für die vorliegenden Zwecke aus einer verhältnismäßig großen Auswahl von Bestandteilen bestehen, wobei jedoch zweckmäßig etwas Alkylradial niedriger Ordnung eingeschlossen ist. Zu den verschiedenen zu diesem Zweck dienenden Äthern gehören gemischte Alkylzellulose, gemischte Alkylarylzellulose und gemischte Alkylaralkylzellulose.

Eine zweckmäßige gemischte Alkylzellulose ist die oben beschriebene Dimethyläthylzellulose; ein Beispiel für eine gemischte Alkylarylzellulose ist Dimethylphenylzellulose, und ein Beispiel für eine gemischte Alkylaralkylverbindung ist Dimethylbenzylzellulose. In jedem Fall enthält der größere Teil des gemischten Zelluloseäthers mindestens ein und vorteilhaft zwei Methylradikale in Verbindung mit einem Glied oder Gliedern einer oder mehrerer anderer Radikalgruppen einschließlich der oben aufgezählten.

Zum besseren Verständnis einer vorzugsweisen Anwendung des Bindemittels werden nunmehr der Aufbau und die Herstellung von Buntstift- und Farbstiftstäben beschrieben.

Die als Bindemittel zu benutzende ätherisierte Zellulose wird ein oder zwei Tage vor der Benutzung in Wasser eingeweicht. Dies findet zweckmäßig in einem verzinnnten Kupferkessel statt, der gegenüber dem Bindemittel inert ist.

Die für die Buntstiftstab- oder Farbstiftzusammensetzung benutzte Grundmischung enthält ein Füllmittel, z. B. gemahlenen chinesischen Porzellanton, und einen feucht gemahlenen, zerriebenen, durch ein Filter gepreßten und luftgetrockneten Farbstoff, z. B. Preussischblau, und wird nach Vermengung mit Stearinsäure und weiterem Zerreiben mit Kalziumstearat vermengt und noch weiter gemischt. Alsdann wird der gewünschte Anteil des in Wasser eingeweichten Bindemittels zusammen mit genügend Wasser zugefügt, um die Masse auf die gewünschte Konsistenz oder Plastizität zu bringen. Erfahrungsgemäß beträgt ein zweckmäßiger und durch Analyse einer Probe bestimmbarer Feuchtigkeitsgehalt ungefähr 20 bis 25 %.

Die Masse wird nunmehr mittels einer Reihe geeigneter Vorrichtungen zur Erzielung eines homogenen, innig gemischten und zähen Teiges gemahlen, zusammengedrückt und geknetet; dieser Teig wird alsdann in Zylinder eingebracht, durch durchlöcherter Platten getrieben und wieder zusammengedrückt. Schließlich wird der Teig zur Erzeugung der Stäbe durch kalibrierte Matrizen getrieben. Bei diesem Vorgang werden die faserigen Teilchen des Bindemittels offenbar im wesentlichen in Längsrichtung des Stabes gerichtet und so miteinander vermengt und in ineinandergreifende Lage gebracht, wodurch sie die mechanische Stärke des Produktes erheblich vergrößern.

Die Stäbe werden nach üblicher Praxis in Gestellen, in denen sie zur Verhinderung eines Verwerfens mit Brettern bedeckt werden, zunächst bei Zimmertemperatur und als-

dann eine Woche oder länger in einer Trockenkammer in bewegter Luft bei ungefähr 50° C getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgehalt der Stäbe durch Untersuchung als sehr gering festgestellt wird, worauf die Stäbe in gewünschte Länge zerschnitten werden.

Der durch das oben beschriebene Verfahren fest zusammengedrückte Stab entwickelt oder besitzt winzige Poren, die vermutlich infolge des Entweichens von während des Trocknens verdampftem Wasser entstehen. Die Stäbe werden für alle Zwecke, ausgenommen wenn sie, wie es bei Verwendung für Kopierstifte der Fall ist, mit wasserlöslichen Farben hergestellt werden, einem nunmehr zu beschreibenden Wachsen unterworfen. Zu diesem Zwecke werden die getrockneten Stäbe nach einer Wiedererwärmung auf ungefähr die der Temperatur des geschmolzenen Waxes entsprechende Temperatur einige Stunden in eine Mischung von Wachsen oder in einen wachsartigen Stoff, gewöhnlich in eine Mischung aus gleichen Teilen von Stearinsäure und Carnaubawachs getaucht; die Temperatur der Wachsmischung beträgt zweckmäßig 82 bis 88° C. Der getrocknete Stab ist so porös, daß derartige geschmolzene Wachsstoffe unter den gegebenen Bedingungen der Behandlung den Stab völlig durchdringen können, das heißt die geschmolzenen Wachsstoffe füllen alle in den Stäben durch die Verdampfung des Wassers entstandenen Hohlräume, sowie die Lücken in dem faserigen Bestandteil des Bindemittels im wesentlichen aus; eine solche Durchdringung ist bei Stäben mit einer hüllenartig gehärteten undurchlöcherter Oberfläche entweder gar nicht oder nur sehr schwer möglich. Die durch und durch gehende Wachsimprägnierung ergibt einen Buntstift- oder Farbstiftstab von ausgezeichneten und gleichförmigen Schreibeigenschaften. Die Buntstiftstäbe werden nach dem Abkühlen auf Stärke, Gradeinteilung und Qualität untersucht und dann zweckmäßig in die üblichen Holzfasungen eingeleimt.

Der Stab besitzt eine Zug- und Schubfestigkeit, die erheblich größer ist als die der

besten zur Zeit auf dem Markt befindlichen Stäbe entsprechenden Querschnittes, und kann zu einem merklichen Bogen gebogen werden, bevor er bricht.

Das zum Zusammenhalten der Stäbe von Schreibmitteln dienende Bindemittel ist keineswegs nur für Farbstifte, Pastellstifte oder Stäbe von Buntstiften (einschließlich schwarze und weiße Farb-Pastell- und Buntstifte) beschränkt, sondern kann auch für die Herstellung von ungebrannten Minen beliebiger Farbe für mechanische Schreibstifte benutzt werden.

#### PATENTANSPRÜCHE:

- I. Bindemittel, bestehend einerseits aus wasserlöslichen bzw. mit Wasser quellbaren Zelluloseäthern und andererseits aus wasserunlöslichen und in Wasser nicht quellbaren Zelluloseäthern, wobei die wasserunlöslichen Zelluloseäther faserige, die Festigkeit erhöhende Einschlüsse in dem Bindemittel bilden.
- II. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß Zellulose mit einem Gemisch von Mitteln zur Verätherung

mit mehreren, voneinander verschiedenen Kohlenwasserstoffresten behandelt wird.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Bindemittel nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen bzw. mit Wasser quellbaren Zelluloseäther sogenannte gemischte Zelluloseäther mit mehreren, voneinander verschiedenen Kohlenwasserstoffradikalen sind.
2. Bindemittel nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen bzw. mit Wasser quellbaren, sowie die wasserunlöslichen und mit Wasser unquellbaren Zelluloseäther sogenannte gemischte Zelluloseäther mit mehreren, voneinander verschiedenen Kohlenwasserstoffradikalen sind.
3. Bindemittel nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der wasserunlöslichen Zelluloseäther 15 bis 25% beträgt.

EAGLE PENCIL COMPANY.

Vertreter: Fritz ISLER, Zürich.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**